

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی آلی و بیوشیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

عنوان

0-آریل دارشدن ترکیبات فنلی (واکنش اولمن) بر پایه‌ی استفاده از باز

استادان راهنما

دکتر زرین قاسمی

استادان مشاور

دکتر عزیز شهریسا

پژوهشگر

نسیم شاهی شهرک

زمستان ۹۲

نام خانوادگی دانشجو: شاهی شهرک

نام: نسیم

عنوان پایان نامه: O-آریل دارشدن ترکیبات فنلی (واکنش اولمن) بر پایه‌ی استفاده از باز

استاد راهنما: دکتر زرین قاسمی استاد مشاور: دکتر عزیز شهریسا

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: آلی دانشگاه: تبریز

دانشکده: شیمی تاریخ فارغ‌التحصیلی: ۱۳۹۲/۱۰/۴ تعداد صفحه: ۱۰۸

کلید واژه‌ها: واکنش اولمن، تراکم مقاطع، ۳-پیریدینول، کوچیک اسید، واکنش‌های بدون لیگند

چکیده:

هدف اصلی از این کار پژوهشی سنتز ترکیبات دی‌آریل اتر هتروسیکلی در غیاب کاتالیزگر انتقال فلز و بر پایه استفاده از باز می‌باشد. برای این منظور از ترکیبات فنلی نظیر کوچیک اسید، ۳-پیریدینول، ۸-هیدروکسی کینولین و β -نفتول و آریل هالیدهایی از قبیل ۱-برومو ۴-نیتروبنزن، ۱-یدو-۲-نیتروبنزن، ۴-بروموبنزونیتریل، ۲-کلروبنزآلدهید، ۲-بروموبنزآلدهید، ۴-کلروبنزآلدهید، ۲-برمونفتالین، ۴-برموتولون و ۴-برمو- N,N -دی-متیل آنیلین استفاده گردید. بازهای مورد استفاده در این واکنش‌ها پتاسیم ترشیوبوتوکسید و پتاسیم کربنات در حلال دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) و محدوده دمایی مورد استفاده در این واکنش‌ها $60-110^\circ\text{C}$ می‌باشد. در مورد آریل هالیدهایی نظیر ۱-برمو-۴-نیتروبنزن، ۱-یدو-۲-نیتروبنزن و ۲-برمونفتالین از باز پتاسیم ترشیوبوتوکسید استفاده گردید. اما آریل هالیدهایی نظیر ۴-بروموبنزونیتریل در حضور باز قوی پتاسیم ترشیوبوتوکسید متحمل هموکوپلینگ شده و در نتیجه از پتاسیم کربنات به عنوان باز ضعیف‌تر استفاده شد. این واکنش‌ها در حضور آریل هالیدهای دارای استخلاف‌های الکترون دهنده نظیر N,N -دی‌متیل آنیلین و پارابرموتولون با سرعت بسیار پایینی انجام شده و بهره واکنش بسیار پایین بوده است.

در نهایت جاننشینی هسته‌دوستی بر پایه استفاده از باز ترکیبات فنلی و آریل هالیدهای ذکر شده منجر به سنتز ده دی‌آریل اتر جدید شد. با استفاده از تکنیک‌های مربوط به شناسایی مواد مانند TLC، نقطه ذوب و دستگاه‌های نظیر FT-IR، $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ از صحت سنتز این ترکیبات اطمینان حاصل گردید.

پروردگارا

مرا مددی کن تا دانش اندکم نه نردبانی باشد برای فزونی تکبر و غرور و نه حلقه ای برای اسارت و نه دستمایه ای برای تجارت، بلکه گامی باشد برای تجلی انسانیت و متعالی ساختن زندگی خود و دیگران.

با تشکر از تمامی کسانی که موجبات پیشرفت مرا در این دانشگاه فراهم نمودند:

استاد راهنمای ارجمندم خانم دکتر زرین قاسمی که صبورانه در طول دوران تحصیل ام همواره راهنمای علمی و اخلاقی ام بودند.

استاد بزرگوار آقای دکتر عزیز شهریسا که از مشاوره های ایشان بهره مند شده ام.

آقای دکتر حسین مصطفوی که داوری پایان نامه را تقبل فرمودند.

مدیریت محترم گروه شیمی آلی دکتر تیموری که اینجانب را یاری فرمودند.

ریاست محترم دانشکده شیمی آقای دکتر ارسلانی و معاون محترم پژوهشی آقای دکتر نجار و معاون محترم آموزشی آقای دکتر اسدپور و کلیه کارکنان دانشکده شیمی بویژه خانم کبیری و آقای نسیمی.

همکاران ارجمندم در آزمایشگاه پژوهشی فتوشیمی خانم دکتر سمیه عصمتی و آقایان مهدی نظری، حسن کلانتر و بهزاد جلالی که در مدت کار پژوهشی در آزمایشگاه از همیاری و همفکری های بی شائبه شان بهره مند گشته ام.

کلیه دوستان محترم دوره کارشناسی ارشد بویژه خانم سیده سمانه هاشمی پور و که در طول این دوره مرا یاری نموده اند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲	۱-۱-آریل دار شدن.....
۲	۲-۱-واکنش های از نوع اولمن.....
۴	۳-۱- روش های تشکیل پیوند C-N.....
۴	۱-۳-۱- واکنش تراکم اولمن در جهت تشکیل پیوند C-N.....
۵	۲-۳-۱- واکنش گلدبرگ جهت تشکیل پیوند C-N.....
۶	۳-۳-۱- واکنش بوخوالد- هارتویگ جهت تشکیل پیوند C-N.....
۷	۴-۳-۱- واکنش کن-لام-ایوانز جهت تشکیل پیوند C-N.....
۷	۵-۳-۱- واکنش لام جهت تشکیل پیوند C-N.....
۸	۶-۳-۱- واکنش برینگر-کنگ جهت تشکیل پیوند C-N.....
۹	۷-۳-۱- واکنش آوندانو جهت تشکیل پیوند C-N.....
۹	۸-۳-۱- واکنش بارتون در جهت تشکیل پیوند C-N.....
۹	۴-۱- تشکیل پیوند C-N تحت شرایط همورثنی.....
۱۰	۱-۴-۱- در حضور لیگندهای کمکی.....
۱۳	۲-۴-۱- تحت شرایط بدون لیگند.....
۱۴	۵-۱- سیستم های مس هتروژنی جهت ایجاد پیوند C-N.....
۱۶	۶-۱- روش های ایجاد پیوند C-O.....
۱۶	۱-۶-۱- تشکیل پیوند C-O تحت شرایط همورثنی.....

- ۱-۱-۶-۱- کوپل شدن فنل‌ها با آریل هالیدها در حضور لیگند..... ۱۶
- ۲-۶-۱- سیستم‌های مس هتروژنی جهت سنتز پیوند C-O..... ۲۷
- ۳-۶-۱- واکنش‌های تراکم المن بدون کاتالیزگر انتقال فلز..... ۲۸
- ۱-۳-۶-۱- تشکیل پیوند C-C..... ۲۹
- ۱-۱-۳-۶-۱- ایجاد پیوند C-C کاتالیز شده با N,N' -دی‌متیل اتان-۱,۲-دی‌آمین L_{32} (DMEDA)..... ۲۹
- ۲-۱-۳-۶-۱- ایجاد پیوند C-C کاتالیز شده با ۱,۱۰-فنانترویلین L_{33} ۲۹
- ۳-۱-۳-۶-۱- ایجاد پیوند C-C کاتالیز شده با آمینواسیدها..... ۳۰
- ۴-۱-۳-۶-۱- ایجاد پیوند C-C بر پایه استفاده از باز..... ۳۱
- ۲-۳-۶-۱- تشکیل پیوند C-O..... ۳۲
- ۱-۲-۳-۶-۱- ایجاد پیوند C-O از طریق نمک‌های دی‌آریل‌یدونیم..... ۳۲
- ۲-۲-۳-۶-۱- ایجاد پیوند C-O با استفاده از باز CsF..... ۳۳
- ۳-۲-۳-۶-۱- ایجاد پیوند C-O با استفاده از سوپربازها..... ۳۴
- ۴-۲-۳-۶-۱- ایجاد پیوند C-O با استفاده از تابش مایکروویو..... ۳۵

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- تکنیک‌های عمومی..... ۳۸
- ۱-۱-۲- خشک کردن حلالها..... ۳۸
- ۱-۱-۱-۲- دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)..... ۳۸
- ۲-۱-۱-۲- ترشیوبوتانول..... ۳۹
- ۲-۱-۲- تهیه و خالص سازی واکنش گرها..... ۳۹

- ۳۹..... ۱-۲-۱-۲- تهیه باز پتاسیم ترشیو بوتوکسید.....
- ۳۹..... ۲-۲-۱-۲- تهیه ۱- یدو ۲- نیترو بنزن.....
- ۴۰..... ۲-۲- تهیه مشتقات O-آریل دار شده با استفاده از باز پتاسیم ترشیو بوتوکسید.....
- ۴۰..... ۱-۲-۲- روش عمومی واکنش فنل‌ها با آریل‌هالیدها در حضور باز پتاسیم ترشیو بوتوکسید.....
- ۴۰..... ۲-۲-۱-۱- سنتز ۳-(۴-نیترو فنوکسی) پیریدین.....
- ۴۱..... ۲-۲-۱-۲- سنتز ۳-(۲-نیترو فنوکسی) پیریدین.....
- ۴۱..... ۲-۲-۱-۳- سنتز ۲-(۴-نیترو فنوکسی) نفتالین.....
- ۴۲..... ۲-۲-۱-۴- سنتز ۲-(نفتالین-۲-ایل اکسی) نفتالین.....
- ۴۳..... ۲-۲-۱-۵- سنتز ۸-(۴-نیترو فنوکسی) کینولین.....
- ۴۴..... ۲-۲-۱-۶- سنتز ۲-(۶-هیدروکسی متیل)-۴-اکسو-۴H-پیران-۳-ایلوکسی) بنزالدهید.....
- ۴۴..... ۲-۲-۲- روش عمومی واکنش فنل‌ها با آریل‌هالیدها در حضور باز پتاسیم کربنات.....
- ۴۵..... ۲-۲-۱-۴- سنتز ۴-(پیریدین-۳-ایل اکسی) بنزونیتریل.....
- ۴۵..... ۲-۲-۲- سنتز ۲-(پیریدین-۳-ایل اکسی) بنزالدهید.....
- ۴۶..... ۲-۲-۲-۳- سنتز ۴-(نفتالین-۶-ایل اکسی) بنزونیتریل.....
- ۴۷..... ۲-۲-۲-۴- سنتز ۲-(۲-نیترو فنوکسی) نفتالین.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۴۹..... ۱-۳- بررسی واکنش O-آریل دار شدن در فنل‌های هتروسیکلی.....
- ۵۰..... ۱-۱-۳- واکنش‌های O-آریلاسیون در حضور باز پتاسیم ترشیو بوتوکسید.....
- ۵۱..... ۱-۱-۱-۳- بررسی سنتز باز پتاسیم ترشیو بوتوکسید.....

- ۳-۱-۱-۲- بررسی سنتز ۱- یدو -۲- نیتروبنزن (۲)..... ۵۱
- ۳-۱-۱-۳- بررسی سنتز ۳- (۴- نیترو فنوکسی) پیریدین..... ۵۱
- ۳-۱-۱-۴- بررسی سنتز ۳- (۲- نیترو فنوکسی) پیریدین..... ۵۵
- ۳-۱-۱-۵- بررسی سنتز ۲- (۴- نیترو فنوکسی) نفتالین..... ۶۰
- ۳-۱-۱-۶- بررسی سنتز ۲- (نفتالین-۲- ایل اکسی) نفتالین..... ۶۵
- ۳-۱-۱-۷- بررسی سنتز ۸- (۴- نیترو فنوکسی) کینولین..... ۶۹
- ۳-۱-۱-۸- بررسی سنتز ۲- (۶- (هیدروکسی متیل)-۴- اکسو- H -۴- پیران-۳- ایل اکسی) بنزالدهید..... ۷۳
- ۳-۱-۲- واکنش های O -آریلاسیون در حضور باز پتاسیم کربنات..... ۷۷
- ۳-۱-۲-۱- بررسی سنتز ۴- (پیریدین-۳- ایل اکسی) بنزونیتریل..... ۷۸
- ۳-۲-۱-۲- بررسی سنتز ۲- (پیریدین-۳- ایل اکسی) بنزالدهید..... ۸۳
- ۳-۲-۱-۳- بررسی ۴- (نفتالین-۶- ایل اکسی) بنزونیتریل..... ۸۸
- ۳-۲-۱-۴- بررسی سنتز ۲- (۲- نیترو فنوکسی) نفتالین..... ۹۰

فهرست شماها

فصل اول: بررسی منابع

- شما ۱-۱: سنتز ترکیبات بی آریل توسط اولمن..... ۲
- شما ۱-۲: مثال های اولیه از واکنش های بر پایه مس..... ۴
- شما ۱-۳: تراکم اولمن..... ۵
- شما ۱-۴: مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اولمن..... ۵
- شما ۱-۵: واکنش گلدبرگ..... ۵

- شمای ۱-۶: واکنش بوخوالد-هارتویگ.....۶
- شمای ۱-۷: مکانیسم پیشنهادی برای واکنش بوخوالد-هارتویگ.....۶
- شمای ۱-۸: واکنش کن-لام-ایوانز.....۷
- شمای ۱-۹: مکانیسم پیشنهادی برای واکنش کن-لام.....۷
- شمای ۱-۱۰: واکنش لام.....۸
- شمای ۱-۱۱: واکنش لام.....۸
- شمای ۱-۱۲: واکنش برینگر-کنگ.....۸
- شمای ۱-۱۳: واکنش آوندانو.....۹
- شمای ۱-۱۴: واکنش بارتون.....۹
- شمای ۱-۱۵: سیستم‌های مس/لیگند جهت تشکیل پیوند C-N.....۱۲
- شمای ۱-۱۶: مثال‌های انتخاب شده از سیستم‌های بدون لیگند.....۱۴
- شمای ۱-۱۷: سیستم‌های با قابلیت استفاده مجدد برای N -آریلاسیون.....۱۵
- شمای ۱-۱۸: آریلاسیون گزینشی آمینوالکل‌ها.....۱۷
- شمای ۱-۱۹: پایدارترین ساختار برای کمپلکس‌های مس(I) با لیگند L_{13}۱۸
- شمای ۱-۲۰: پایدارترین حالت برهمکنش کمپلکس مس با یدوبنزن.....۱۸
- شمای ۱-۲۱: پایدارترین ساختار برای کمپلکس‌های مس(I) با لیگند L_{14}۱۹
- شمای ۱-۲۲: N - و O -آریلاسیون کاتالیز شده با مس و پالادیم آمینوفنل‌ها.....۱۹
- شمای ۱-۲۳: مقایسه لیگندهای مختلف در کوپل شدن آمینوفنل با یدوبنزن.....۲۰
- شمای ۱-۲۴: N -آریلاسیون ۲-آمینوفنل‌ها.....۲۲

- شمای ۱-۲۵: سیستم‌های انتخابی جهت تشکیل دی‌آریل-اترها از Ar-I و Ar-Br..... ۲۲
- شمای ۱-۲۶: اثر اورتو کی‌لیت دهندگی برای آریلاسیون در دمای اتاق N-Boc-L-tyrosine
Boc=ترشیو بوتوکسی کربونیل..... ۲۳
- شمای ۱-۲۷: آریلاسیون کاتالیز شده فنل‌ها با آریل کلریدها..... ۲۴
- شمای ۱-۲۸: آریلاسیون کاتالیز شده فنل‌ها با آریل یدیدها..... ۲۵
- شمای ۱-۲۹: آریلاسیون فنل‌ها با هتروآریل یدیدها..... ۲۵
- شمای ۱-۳۰: یافتن شرایط بهینه برای O-آریلاسیون کاتالیز شده p-کرزول با آریل برمیدها..... ۲۷
- شمای ۱-۳۱: سیستم‌های محافظت شده برای تراکم فنل‌ها با آریل هالیدها..... ۲۸
- شمای ۱-۳۲: آریلاسیون مستقیم بنزن با استفاده از ارگانوکاتالیست‌ها..... ۲۹
- شمای ۱-۳۳: حدواسط احتمالی واکنش دی‌هالو بنزن با بنزن..... ۲۹
- شمای ۱-۳۴: تراکم متقاطع بین آریل هالیدها با بنزن..... ۳۰
- شمای ۱-۳۵: تراکم متقاطع بین آریل هالیدها با بنزن در حضور مشتقات ۱,۱۰-فنانترویلین..... ۳۰
- شمای ۱-۳۶: تراکم متقاطع بین آریل یدیدها با بنزن در حضور آمینواسیدها..... ۳۱
- شمای ۱-۳۷: چرخه کاتالیتیکی پیشنهاد شده..... ۳۱
- شمای ۱-۳۸: آریلاسیون درون مولکولی فنل‌ها با آریل هالیدها در حضور باز..... ۳۲
- شمای ۱-۳۹: واکنش حلقه‌زایی درون مولکولی آریل‌اترها، آمین‌ها و آمیدها با استفاده از باز..... ۳۲
- شمای ۱-۴۰: ایجاد پیوند C-O با استفاده از نمک‌های دی‌آریل یدونیم مقارن..... ۳۳
- شمای ۱-۴۱: ایجاد سنتز پیوند C-O با استفاده از واکنش فنل‌ها و سیلیل آریل تریفلات..... ۳۳
- شمای ۱-۴۲: ایجاد پیوند C-O با استفاده از فنل‌های دارای ممانعت فضایی..... ۳۳

- شمای ۱-۴۳: مکانیسم پیشنهادی برای O -آریلاسیون بر پایه یون فلئوئورید..... ۳۴
- شمای ۱-۴۴: آریلاسیون فنل‌ها با استفاده از سیستم $KOH/DMSO$ ۳۴
- شمای ۱-۴۵: آریلاسیون فنل‌ها با استفاده از سیستم $KO-B^t u/DMSO$ ۳۵
- شمای ۱-۴۶: مکانیسم پیشنهادی برای آریلاسیون فنل‌ها با استفاده از سیستم $KO-B^t u/DMSO$ ۳۵
- شمای ۱-۴۷: واکنش فنل‌ها با آریل‌هالیدهای دارای کمبود الکترون با استفاده از تابش مایکروویو..... ۳۶
- شمای ۱-۴۸: واکنش فنل‌ها و نیتروآرن‌ها با استفاده از تابش مایکروویو جهت ایجاد پیوند $C-O$ ۳۶

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- شمای ۱-۳: شمای کلی واکنش O -آریلاسیون فنل‌های هتروسیکلی..... ۵۰
- شمای ۲-۳: سنتز باز پتاسیم ترشیو بوتوکسید..... ۵۱
- شمای ۳-۳: تهیه ۱-یدو-۲-نیتروبنزن..... ۵۱
- شمای ۳-۴: سنتز ۳-(۴-نیتروفنوکسی) پیریدین..... ۵۲
- شمای ۳-۵: سنتز ۳-(۲-نیتروفنوکسی) پیریدین..... ۵۶
- شمای ۳-۶: سنتز ۲-(۴-نیتروفنوکسی) نفتالین..... ۶۰
- شمای ۳-۷: سنتز ۲-(نفتالین-۶-ایل اکسی) نفتالین..... ۶۵
- شمای ۳-۸: سنتز ۸-(۴-نیتروفنوکسی) کینولین..... ۶۹
- شمای ۳-۹: سنتز ۲-(۶-هیدروکسی متیل)-۴-اکسو-۴H-پیران-۳-ایل اکسی) بنزآلدهید..... ۷۳
- شمای ۳-۱۰: سنتز ۴-(پیریدین-۳-ایل اکسی) بنزونیتریل..... ۷۸
- شمای ۳-۱۱: سنتز ۲-(پیریدین-۳-ایل اکسی) بنزآلدهید..... ۸۳
- شمای ۳-۱۲: ۴-(نفتالین-۶-ایل اکسی) بنزونیتریل..... ۸۸

شمای ۳-۱۳: سنتز ۲-(۲-نیتروفنوکسی) نفتالین..... ۹۰

فهرست شکل‌ها

فصل اول: بررسی منابع

شکل ۱-۱: لیگندهای شرکت کننده در واکنش‌های کوپل شدن..... ۱۱

شکل ۲-۱: مشتقات آزولی و آمیدی هتروسیکلی..... ۱۱

شکل ۳-۱: لیگندهای استفاده شده آریلاسیون کاتالیز شده با مس..... ۲۰

شمای ۴-۱: لیگند و پیش‌کاتالیزگر استفاده شده در آریلاسیون کاتالیز شده با پالادیم..... ۲۱

شکل ۵-۱: لیگندهای مورد استفاده در این واکنش‌ها..... ۲۶

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

شکل ۳-۱: طیف FT-IR(KBr) ترکیب..... ۵۳

شکل ۳-۲: طیف $^1\text{H NMR}$ (400MHz) ترکیب (۳) در حلال CDCl_3 ۵۴

شکل ۳-۳: طیف $^1\text{H NMR}$ (400MHz) بسط داده شده ترکیب (۳) در حلال CDCl_3 ۵۴

شکل ۳-۴: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100MHz) ترکیب (۳) در حلال CDCl_3 ۵۵

شکل ۳-۵: طیف FT-IR(KBr) ترکیب (۴)..... ۵۶

شکل ۳-۶: طیف $^1\text{H NMR}$ (400MHz) ترکیب (۴) در حلال DMSO-d_6 ۵۸

شکل ۳-۷: طیف $^1\text{H NMR}$ (400MHz) بسط داده شده ترکیب (۴) در حلال DMSO-d_6 ۵۸

شکل ۳-۸: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) ترکیب (۴) در حلال DMSO-d_6 ۵۹

شکل ۳-۹: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) بسط داده شده ترکیب (۴) در حلال DMSO-d_6 ۶۰

شکل ۳-۱۰: طیف FT-IR(KBr) ترکیب (۵)..... ۶۲

- شکل ۳-۱۱: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) ترکیب (۵) در حلال CDCl_3 ۶۳
- شکل ۳-۱۲: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) بسط داده شده ترکیب (۵) در حلال CDCl_3 ۶۳
- شکل ۳-۱۳: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) ترکیب (۵) در حلال CDCl_3 ۶۴
- شکل ۳-۱۴: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) بسط داده شده ترکیب (۵) در حلال CHCl_3 ۶۴
- شکل ۳-۱۵: طیف FT-IR(KBr) ترکیب (۶) ۶۶
- شکل ۳-۱۶: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) بسط داده شده ترکیب (۶) در حلال CDCl_3 ۶۷
- شکل ۳-۱۷: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) ترکیب (۶) در حلال CDCl_3 ۶۷
- شکل ۳-۱۸: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) بسط داده شده ترکیب (۶) در حلال CDCl_3 ۶۸
- شکل ۳-۱۹: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) ترکیب حاصل از کوپل شدن دو آریل هالید در حلال CDCl_3 ۶۸
- شکل ۳-۲۰: طیف FT-IR(KBr) ترکیب (۷) ۷۰
- شکل ۳-۲۱: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) ترکیب (۷) در حلال CDCl_3 ۷۱
- شکل ۳-۲۲: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) بسط داده شده ترکیب (۷) در حلال CDCl_3 ۷۲
- شکل ۳-۲۳: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) ترکیب (۷) در حلال CDCl_3 ۷۲
- شکل ۳-۲۴: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) بسط داده شده ترکیب (۷) در حلال CDCl_3 ۷۳
- شکل ۳-۲۵: طیف FT-IR(KBr) ترکیب (۸) ۷۵
- شکل ۳-۲۶: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) ترکیب (۸) در حلال CDCl_3 ۷۶
- شکل ۳-۲۷: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) بسط داده شده ترکیب (۸) در حلال CDCl_3 ۷۶
- شکل ۳-۲۸: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) ترکیب (۸) در حلال CDCl_3 ۷۷

- شکل ۳-۲۹: طیف FT-IR(KBr) ترکیب (۹)..... ۷۹
- شکل ۳-۳۰: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) ترکیب(۹) در حلال CDCl_3 ۸۰
- شکل ۳-۳۱: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) بسط داده شده ترکیب(۹) در حلال CDCl_3 ۸۰
- شکل ۳-۳۲: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) بسط داده شده ترکیب(۹) در حلال CDCl_3 ۸۱
- شکل ۳-۳۳: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) ترکیب (۹) در حلال CDCl_3 ۸۲
- شکل ۳-۳۴: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) بسط داده شده ترکیب (۹) در حلال CDCl_3 ۸۲
- شکل ۳-۳۵: طیف FT-IR(KBr) ترکیب..... ۸۴
- شکل ۳-۳۶: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) ترکیب(۱۰) در حلال CDCl_3 ۸۵
- شکل ۳-۳۷: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) بسط داده شده ترکیب(۱۰) در حلال CDCl_3 ۸۶
- شکل ۳-۳۸: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) بسط داده شده ترکیب(۱۰) در حلال CDCl_3 ۸۶
- شکل ۳-۳۹: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) ترکیب (۱۰) در حلال CDCl_3 ۸۷
- شکل ۳-۴۰: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) بسط داده شده ترکیب (۱۰) در حلال CDCl_3 ۸۷
- شکل ۳-۴۱: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) ترکیب(۱۱) در حلال CDCl_3 ۸۹
- شکل ۳-۴۲: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) بسط داده شده ترکیب(۱۱) در حلال CDCl_3 ۸۹
- شکل ۳-۴۳: طیف FT-IR(KBr) ترکیب (۱۲)..... ۹۱
- شکل ۳-۴۴: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) ترکیب(۱۲) در حلال CDCl_3 ۹۲
- شکل ۳-۴۵: طیف $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) بسط داده شده ترکیب(۱۲) در حلال CDCl_3 ۹۲
- شکل ۳-۴۶: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) ترکیب (۱۲) در حلال CDCl_3 ۹۳
- شکل ۳-۴۷: طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz) بسط داده شده ترکیب (۱۲) در حلال CDCl_3 ۹۴

۹۶.....	نتیجه گیری
۹۷.....	پیشنهادات
۹۸.....	منابع

اختصارات

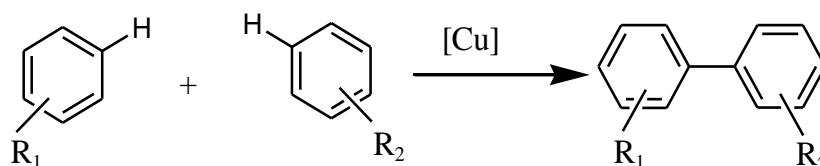
DMSO	Dimethyl sulphoxide
DMF	N,N-dimethylformamide
CyDMEDA	N,N'-dimethylethane-1,2-cyclohexanediamine
TMHD	2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadiene
DMEDA	N,N'-dimethylethane-1,2-diamine
THF	Tetrahydrofuran
EDG	Electron-donating group
EWG	Electron-withdrawing group
AIBN	Azobisisobutyronitrile
TEMPO	Tetramethylpiperidine N-oxide

فصل اول: بررسی منابع

فصل اول: بررسی منابع

۱-۱- آریل دار شدن

تاریخچه آریل دار شدن، بعنوان روشی برای شکل گیری پیوند آریل-آریل در سنتز ترکیبات آلی به بیش از صد سال پیش برمی گردد. در سال ۱۹۰۱ فریتز اولمن^۱ و ایرما گلدبرگ^۲ واکنش جانشینی هسته دوستی آروماتیک را که توسط مقدار استوکیومتری مس در دمای بالای ۲۰۰°C کاتالیز می شد، گزارش کردند (شماي ۱-۱).



شماي ۱-۱: سنتز ترکیبات بی آریل توسط المن

پس از آن به دلیل اهمیت بالای واکنش های آریلاسیون، شیمی دانان علاقمند شدند روش های ایجاد پیوند آریل-آریل را گسترش دهند لذا جهت بهبود واکنش تلاش های زیادی به عمل آمد تا بتوانند دمای واکنش، زمان انجام واکنش و مقدار کاتالیست مصرفی را کاهش دهند. بنابراین از لیگندهایی مثل دی آمین، آمینواسید، ۱،۱۰-فنانترولین و دیگر لیگندهای حاوی اکسیژن و نیتروژن استفاده شد [۱]. اما در حال حاضر سیستم های کاتالیتیکی مورد توجه است که بتواند انواع پیوندهای آریل-آریل، آریل-هتروآریل و هتروآریل-هتروآریل را کاتالیز کند و ضمن ارزان بودن، آریل کلریدها را نیز کاتالیز کند.

روش های مختلفی جهت سنتز ترکیبات آریل-آریل وجود دارد، که موجب ایجاد پیوند C-C، C-N، C-O، C-S و... می گردد.

۱-۲- واکنش های از نوع اولمن

واکنش های اولمن و گلدبرگ بیش از یک قرن است که به عنوان یک متدولوژی بنیادی در سنتز آلی جهت تشکیل

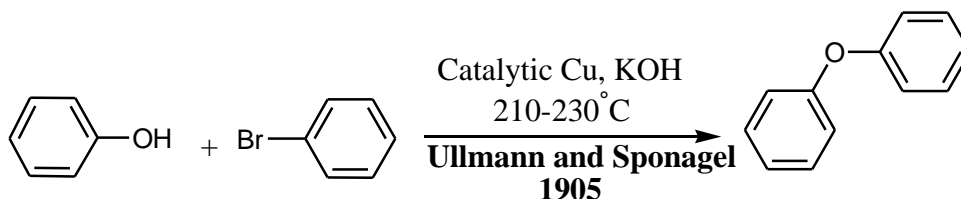
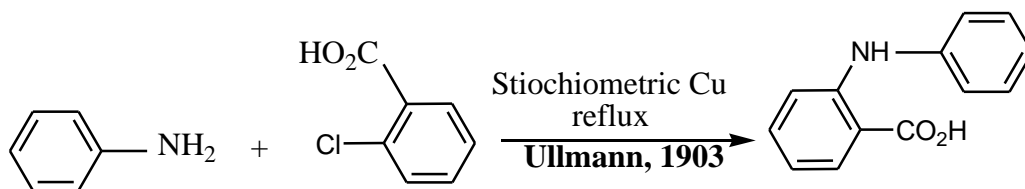
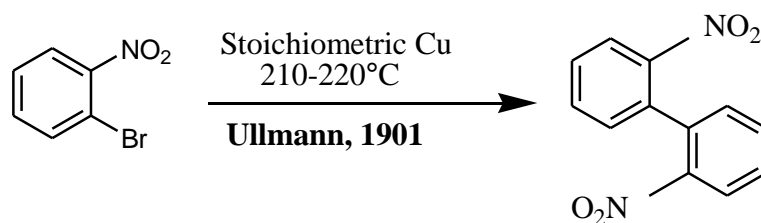
¹Fritz Ullmann

²Irma Goldberg

پیوندهای C-C, C-O, C-N و C-S مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲ و ۳ و ۴]. اگرچه اولمن و گلدبرگ برای اولین بار از مس برای کاتالیز واکنش دو آریل هالید و ایجاد پیوند C-C استفاده کردند؛ اما عموماً واکنش المن، روشی برای تشکیل پیوندهای C-O, C-N و C-S می‌باشد.

این واکنش‌ها در سنتز دی آریل اترها و *N*-ایمیدازول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند که به دلیل کاربرد وسیع آنها در بیولوژی، علوم پلیمر و سنتز ترکیبات آلی، ترکیبات بسیار مهمی محسوب می‌گردند. بیشتر این ترکیبات از طریق *N*- و *O*-آریلاسیون کاتالیز شده فلزی نوکلئوفیل‌های حاوی N و O با آریل هالیدها بدست می‌آیند. براساس گزارشات منابع مختلف تا به امروز، آریلاسیون کاتالیز شده با مس، عمومی‌ترین روش تهیه این ترکیبات می‌باشد [۵].

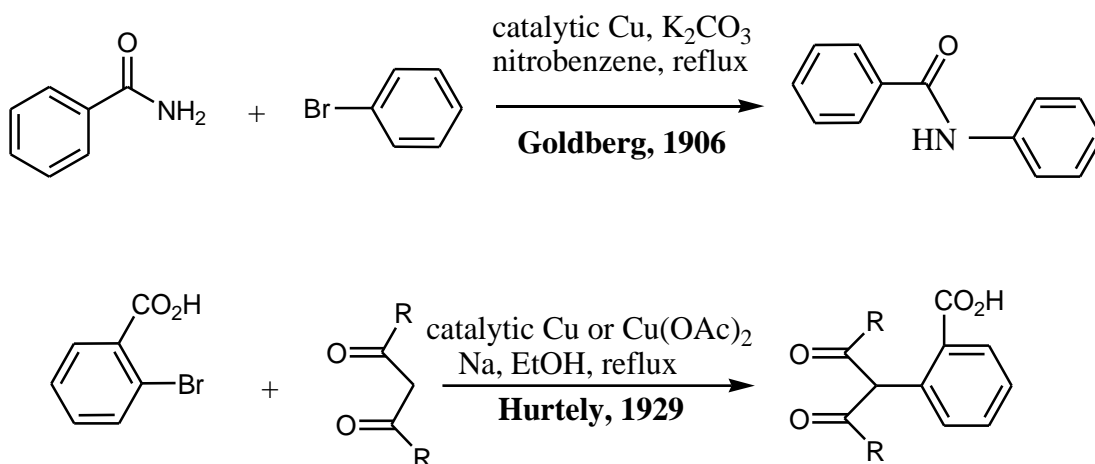
آریلاسیون بر پایه مس آمین‌ها، فنل‌ها (تراکم اولمن^۳) [۲]، آمیدها، کربامات‌ها (تراکم اولمن-گلدبرگ^۴) [۳] و ترکیبات متیلنی فعال شده (تراکم اولمن-هارتلی^۵) [۷]، روش‌های اثبات شده‌ای هستند که چندین دهه قبل از روش‌های کاتالیز شده با پالادیم و نیکل کشف شده‌اند [۸].



³Ullmann condensation

⁴Ullmann-Goldberg

⁵Ullmann-Hurtley



شمای ۱-۲: مثال‌های اولیه از واکنش‌های بر پایه مس

۱-۳-۳- روش‌های سنتز پیوند C-N

آمین‌های آروماتیک و هتروآروماتیک دارای گروه‌های عاملی، بلوک‌های ساختاری کلیدی برای سنتز ترکیبات دارویی و پلیمرها می‌باشند. با توجه به اهمیت گسترده این ترکیبات، روش‌های سنتزی فراوانی جهت تشکیل پیوندهای C-N پدید آمده‌اند. تلاش‌های بسیاری برای غلبه یافتن بر نواقص موجود در روش‌های عمومی اولمن و گلدبرگ به عمل آمده است [۹ و ۱۰]. کشف واکنش‌های آمیناسیون کاتالیز شده با پالادیم توسط بوخوالد و هارتویگ، یک پیشرفت غیر منتظره‌ای در این زمینه شد که منجر به دستیابی به آمین‌های آروماتیکی گردید که پیش از این به سختی تهیه می‌شدند [۱۱ و ۱۲].

علی‌رغم این پیشرفت‌های مهم، محدودیت‌هایی نظیر حساسیت به هوا و رطوبت و قیمت بالای پالادیم نیز، در چنین واکنش‌هایی وجود داشت. این محدودیت‌ها شیمیدانان را مجبور کرد تا واکنش‌های اولمن و گلدبرگ را بازبینی نمایند [۱۳ و ۱۴ و ۱۵]. یکی از اصلاحات اولیه، بر پایه استفاده از معرف‌های آریلاسیون با فعالیت بالا اورگانوبیس‌موت‌ها، -سرب، -قلع و -سیلوکسان‌ها بوده است. اما در این موارد نیز بایستی ابتدا معرف‌های آریلاسیون تهیه گردند که گاهی اوقات وقت‌گیر بوده و گاهی گران‌قیمت هستند و این باعث محدودیت استفاده از این روش‌ها شده است [۱۶].

۱-۳-۱- واکنش تراکم اولمن در جهت سنتز پیوند C-N